Beiträge zur Kenntnis des Karbazols.

L. Hauenstein.

Beiträge

zur

Kenntnis des Karbazols.

Von der

Königl. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors
der technischen Wissenschaften

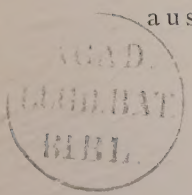
(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Leonhard Hauenstein

aus Grosshabersdorf (Mittelfranken).



Referent: Prof. Dr. G. Schultz.
Korreferent: Prof. Dr. W. Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Juni 1906.

Freiberg i. Sachsen

Craz & Gerlach (Joh. Stettner)

1907.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der technischen Hochschule München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Schultz, sowie Herrn Privatdozenten Dr. G. Rohde für die in liebenswürdigster Weise mir stets zu teil gewordene Unterstützung und das im reichsten Maße mir bewiesene Wohlwollen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Das von Graebe und Glaser[1]) im Steinkohlenteer entdeckte Karbazol hat nicht allein wissenschaftliches Interesse, sondern hat auch als ein in großen Mengen bei der Teerverarbeitung abfallendes und bis heute noch wenig Verwendung habendes Nebenprodukt das Augenmerk der Techniker auf sich gelenkt.

Jedoch hat sich bis jetzt nur eines seiner Derivate (das 3,6 Diamidokarbazol) als Komponente für Karbazolgelb[2]) als brauchbar erwiesen.

Im Folgenden sind Versuche beschrieben, welche sich auf die Sulfurierung des Karbazols erstrecken.

Die Bildung einer Karbazoldisulfosäure beim Erwärmen von Karbazol mit konzentrierter Schwefelsäure beobachteten bereits Graebe[3]) und Glaser, versuchten aber nicht, sie zu isolieren.

Diese Versuche nahm erst Bechhold[4]) im Jahre 1890 auf und zwar wollte er mittels des Bariumsalzes die beim Sulfurieren von Karbazol mit reiner konzentrierter Schwefelsäure bei Wasserbadhitze entstandene Sulfosäure rein darstellen, bekam aber nur eine braune Masse, die zwar durch wiederholtes Fällen der wässerigen Lösung mit Alkohol rein weiß, aber nie krystallinisch erhalten werden konnte. Dieselben Erfahrungen machte er auch mit der freien Säure und deren anderen Salzen; außerdem konnte er konstatieren, daß diese rohe Sulfosäure nicht nur aus einem Gemisch verschiedener Isomeren, sondern auch zum Teil aus Di- und Monosulfosäure bestehe.

Als er jedoch das bei der Sulfuration resultierende Reaktionsprodukt unter Umschütteln allmählich mit einer 3%igen Kaliumpermanganatlösung versetzte, bis diese nicht mehr entfärbt wurde, und alle Säure neutralisiert war, erhielt er beim Eindampfen der entstandenen Lösung das Kaliumsalz einer Karbazoldisulfosäure als eine gelb gefärbte Substanz, die unter dem

[1]) C. Graebe u. C. Glaser: Ann. **163**, 343 (1872); Ber. **5**, 12 (1872).
[2]) Bad. Anilin-u. Sodafabrik: Chem. Centralbl. **89** I 855; Ber. **22** R. 177.
[3]) C. Graebe u. C. Glaser: Ann. **163**, 347 (1872).
[4]) Bechhold: Ber. **23**. 2144 (1890).

Mikroskop betrachtet in lauter gleichartigen kubischen Formen krystallisierte. Mittels Kieselfluorwasserstoffsäure oder Platinchlorid bekam er aus dem Kaliumsalz die freie Säure, die aus den Mutterlaugen sich in weißen, seidenglänzenden Nadeln ausscheidet, nicht schmilzt, sondern bei höherer Temperatur verkohlt.

Außer dieser Säure sind noch einige Dinitrokarbazolsulfosäuren[5]) hergestellt worden, von denen hauptsächlich eine Dinitrokarbazolmonosulfosäure besondere Wichtigkeit erlangt hat. Sie entsteht als Hauptprodukt neben einer zweiten Mono- und einer Disulfosäure bei der Sulfuration von Dinitrokarbazol nach D. R. P. Nr 128853 unter bestimmten Bedingungen. Durch ihre Löslichkeit in verdünnter oder konzentrierter Schwefelsäure kann sie von der Disulfosäure, durch ihre schwer löslichen Alkali- und Erdalkalisalze von der Monosulfosäure getrennt werden. Genauere wissenschaftliche Untersuchungen liegen darüber noch nicht vor.

Wie sich aus der vorhergehenden Übersicht der Sulfosäuren des Karbazols leicht erkennen läßt, ist über dieselben noch sehr wenig gearbeitet worden, obwohl die Sulfosäuren derartiger in größeren Mengen vorkommender Teerprodukte mehr oder weniger technische Bedeutung erlangt haben. Deshalb und weil die bis jetzt isolierte einzig bekannte Disulfosäure nicht allein ungenügend charakterisiert, sondern auch ihre Darstellung unbequem und besonders für die Technik nicht billig genug ist, stellte mir Herr Professor Dr. G. Schultz die Aufgabe, die Sulfurationsbedingungen beim Karbazol genauer zu studieren, um leicht zugängliche Sulfosäuren und deren wichtigsten Derivate zu erhalten. Dabei gelangte ich zu folgendem Resultate:

Das Karbazol ist sehr leicht sulfurierbar und zwar treten infolge seiner symmetrischen Konstitution ähnlich wie bei Anthracen gleich zwei Sulfogruppen ein. So bildet es mit konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und bereits nach eintägigem Stehen ein Gemisch hauptsächlich aus Disulfosäuren bestehend, auch bei der Sulfuration mit einer auf Monosulfosäure berechneten Menge konzentrierter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 70° bis 75° erhält man eine Disulfosäure, die leicht rein hergestellt werden kann.

Bei allen diesen Versuchen sowie solchen, die zum Studium der Ausbeuteverhältnisse unter anderen Bedingungen wie die

[5]) Ernst Wirth u. Heinrich Schott: Chem. Centralbl. **02** I 608 = D. R. P. Nr. 12854 u. Nr. 128853.

vorigen: (Änderungen der Temperatur und Schwefelsäuremenge) angestellt, teils zu den bekannten teils zu neuen Sulfosäuren führten, konnte weder die Bildung einer Monosulfosäure noch das Auftreten schmieriger Produkte, wie sie Bechhold[6]) beobachtete, konstatiert werden. Der letztere Umstand hat wahrscheinlich darin seinen Grund, daß Bechhold kein reines Ausgangsmaterial verwendete, während die niedrigen Werte der Bariumbestimmung in den Salzen des Sulfosäuregemisches darauf zurückzuführen sind, daß das Trocknen der Bariumsalze bei zu niederer Temperatur (110 °) vorgenommen wurde. Wie die nachfolgenden Untersuchungen dartun werden, geben diese Salze die Hauptmenge ihres Wassers erst bei 140 ° und noch höherer Temperatur ab.

Die von mir isolierte, sehr leicht darstellbare und rein zu erhaltende Karbazoldisulfosäure dürfte jedoch, obwohl sie wie die von Bechhold aufgefundene Säure bereits beim Erhitzen mit mäßig verdünnter Salzsäure während mehrerer Stunden im Bombenrohr auf ca. 200 ° unter Abspalten der Sulfogruppen Karbazol zurück bildete und mit Resorcin[7]) eine ähnliche Schmelze lieferte, nicht identisch mit derselben sein. Denn einmal hat die Bechhold'sche Säure kein kyrstallisierendes Bariumsalz im Gegensatz zu dem leicht in Nadeln zu erhaltenden entsprechenden Salz der von mir aufgefundenen Säure, zum andern ist deren Kaliumsalz weniger krystallisationsfähig als das der Bechhold'schen Säure, die außerdem im freien Zustande in deutlich sichtbaren Nadeln erhalten werden kann, während meine Sulfosäure eine durchsichtige bis weiße an der Luft etwas zerfließliche Masse darstellt, die nur aus Aceton beim Verdunsten desselben in einigermaßen krystallinischen Formen, sogenannten eisblumenartigen Gebilden, zurückbleibt.

Durch den Eintritt der Sulfogruppen sind das Aussehen und die Eigenschaften des Karbazols[8]) wesentlich verändert worden. Es löst sich nämlich als Sulfosäure sehr leicht in Wasser, dagegen in konzentrierter Schwefelsäure erst beim Erwärmen; auch bewirkt die Zugabe von Salpetersäure selbst in größeren Mengen keine Grün- sondern nur eine schwache Gelbfärbung.

Im übrigen ist das Verhalten dieser Karbazoldisulfosäure fast durchweg analog dem der aromatischen Sulfosäuren. Wie

[6]) **Bechhold:** Ber. **23**, 2144 (1890).
[7]) **Bechhold:** Ber. **23**, 2144 (1890).
[8]) **C. Graebe u. C. Glaser:** Ann. **163**, 343 (1872).

diese bildet es mit Phosphorpentachlorid ein Sulfochlorid, das wiederum mit Ammoniak in das entsprechende Sulfamid umgewandelt werden kann, und liefert beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd, wenn auch unter großen Schwierigkeiten, einen phenolartigen Körper. Auffällig ist ihr Verhalten beim Erhitzen mit trockenem Tetrakaliumferrocyanid oder Cyankalium sowie beim Verschmelzen mit ameisensaurem Natrium. Es bildet sich dabei in der Hauptsache Karbazol zurück, eine Erscheinung, die schon bei nicht zu starkem Erhitzen des Kaliumsalzes zu beobachten ist.

Die Sulfogruppen scheinen somit ziemlich lose im Karbazolkomplex gebunden zu sein. Darauf deutet auch das Verhalten der Sulfosäure zu Säuren hin. So spalten konzentrierte Salz- und Salpetersäure bereits bei Wasserbadwärme Schwefelsäure ab; verdünnte Salpetersäure dagegen bewirkt die Bildung einer Mononitrokarbazoldisulfosäure, die durch Schwefelwasserstoff zu der entsprechenden Amidokarbazoldisulfosäure reduziert werden kann. Diese läßt sich sehr leicht in eine Diazoverbindung überführen, die mit zweiten Komponenten gekuppelt Azofarben bildet.

Experimenteller Teil.

Sulfurieren bei gewöhnlicher Temperatur.

Löst man fein gepulvertes Karbazol in konzentrierter Schwefelsäure (1,84) und läßt die dadurch erhaltene tiefbraune Lösung stehen, so ist bereits nach einem Tage Sulfuration eingetreten. Um dies nachzuweisen, wurde ein Teil des entstandenen Reaktionsgemisches in Wasser gegossen, wobei sich sofort ein weißer, flockiger Niederschlag ausschied, der durch Umkrystallisieren aus Benzol und Bestimmen seines Schmelzpunkts als unverändertes Karbazol identifiziert werden konnte. Das Filtrat des Niederschlages bis zur Trockene eingedampft lieferte einen Rückstand, der auf einem glühenden Platinblech unter geringem Aufblähen vollständig verbrannte.

War dadurch die Bildung einer Sulfosäure oder Sulfosäuregemisches ziemlich sicher erwiesen, so erübrigte es mir noch, diese zu isolieren. Zu diesem Zwecke neutralisierte ich bei einer zweiten größeren Probe des Sulfurationsgemisches das Filtrat mit

chemisch reinem Bariumkarbonat, filtrierte das entstandene Bariumsulfat ab und dampfte die nun erhaltene Lösung ziemlich weit ein. Beim Stehen über Nacht schied sich eine weiße, krystallisierte Masse ab, die hauptsächlich aus Lancetten, zum geringeren Teil aus Nadeln und kleinen Blättchen bestand.

Ein Versuch ausgeführt mit 10 g Karbazol (Smp: 238 °), die in 150 g konzentrierter reiner Schwefelsäure gelöst und in einem Kolben, der mit einem eine Chlorcalciumröhre tragenden Korke verschlossen war, während acht Tagen sich selbst überlassen wurden, ergab, daß nur 1 g Karbazol in Sulfosäuren überging, während die übrigen 9 g unverändert zurückgewonnen werden konnten. Die dadurch entstandenen 1,5 g Bariumsalz waren der Hauptsache nach Lancetten, die bei 140 ° die größte Menge ihres Krystallwassers abgaben, um aber erst bei 170 ° vollständig wasserfrei zu werden. Die Bariumbestimmung ließ erkennen, daß hauptsächlich eine Disulfosäure vorlag.

Die zu einer Trennung des vorliegenden Säuregemisches nötige Menge Substanz herzustellen, war, wie vorauszusehen, mit großen Schwierigkeiten verbunden. Ihre Beschaffung ist nämlich nicht nur sehr zeitraubend, sondern wird durch die großen Mengen Schwefelsäure und Bariumkarbonat, die zur Darstellung erforderlich sind, fast unmöglich.

Deshalb wurden Sulfurationsversuche bei höherer Temperatur gemacht.

Sulfurieren bei 70 ° bis 75 ° C.

Man versetzt ein bestimmtes Quantum von äußerst fein gepulvertem Karbazol in einem entsprechend großen Kolben mit der auf Karbazolmonosulfosäure berechneten Menge konzentrierter Schwefelsäure des Handels (1,84). Dabei ist zu beachten, daß die Schwefelsäure in kleinen Portionen allmählich und unter öfterem Umrühren eingetragen wird, um sie in der ziemlich bald fest werdenden und im Vergleich zur Schwefelsäure sehr großen Mengen von Karbazol möglichst gut zu verteilen. Nachdem der Kolben noch mit einem eine Chlorcalciumröhre tragenden Korke verschlossen ist, bringt man ihn in ein Wasserbad, das beständig auf einer Temperatur von 70 ° bis 75 ° erhalten wird. Nach etwa einer Stunde wird das Gemisch zu einem tiefbraunen Brei, den öfters durchzurühren von großem Vorteil ist, und nach einem sechs- bis

siebenstündigen Erhitzen auf die angegebene Temperatur gießt man dasselbe in eine ziemlich große Menge Wasser (1 Liter destilliertes Wasser bei der Sulfuration von 20 gr Karbazol). Dadurch fällt ein weißer, flockiger Niederschlag von unverändertem Karbazol aus, der abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet wieder zu einer anderen Sulfuration verwendet werden kann, während die gebildeten Sulfosäuren in Lösung gehen. Diese rötlich gefärbte, fluoreszierende Flüssigkeit neutralisiert man in der Wärme mit chemisch reinem Bariumkarbonat, filtriert das abgeschiedene Bariumsulfat ab, entfernt daraus mit heißem Wasser alle organischen Substanzen und dampft das erhaltene Filtrat ein, bis sich eine schwache Krystallhaut zu bilden anfängt. Beim Stehen über Nacht erstarrt es dann zu einer breiartigen Masse, die unter dem Mikroskope betrachtet fast durchweg aus einzelnen oder aus zu Klümpchen vereinigten Nädelchen besteht. Diese nutscht man ab, wäscht gut mit Wasser die Mutterlauge heraus, löst sie in heißem Wasser und läßt wiederum krystallisieren. Durch dreimaliges Wiederholen dieser Operation kann ein völlig weißer, seidenglänzender Körper erhalten werden, der nun aus lauter schon mit dem bloßen Auge sichtbaren Nadeln besteht und durch seine Bildungsweise und durch Analysenbefunde als das Bariumsalz einer Karbazoldisulfosäure gekennzeichnet werden konnte.

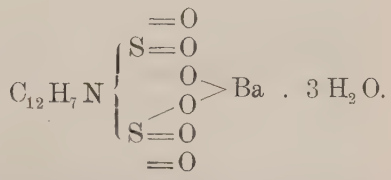
Die Mutterlaugen des erhaltenen Produktes, tiefrote fluoreszierende Lösungen, geben beim weiteren Einengen gewöhnlich keine zweite Krystallisation von karbazoldisulfosaurem Barium; auch die Abscheidung eines anderen krystallinischen Körpers konnte nicht konstatiert werden, ausgenommen die bei sehr starkem Eindampfen allmählich eintretende Krustenbildung.

Da aber der größte Teil des sulfurierten Karbazols in diesen Mutterlaugen enthalten ist, hielt ich es für angezeigt, aus deren Bariumsalzen andere Salze herzustellen, um mittels derselben die in ihnen vorhandenen Säuren wenigstens teilweise zu isolieren. Zu diesem Zwecke wurden die Mutterlaugen mit Kaliumsulfat in die entsprechenden Kaliumsalze umgesetzt und aus einer ziemlich konzentrierten Lösung der letzteren konnte durch Zugabe von Alkohol ein in durchsichtigen Nadeln krystallisierter Körper erhalten werden, der sich durch Analysenbefunde als das Kaliumsalz einer Karbazoltrisulfosäure erwies.

Folgende Angaben sollen den quantitativen Verlauf der Sulfuration dartun. Aus 20 g Karbazol (Smp: 238 °) und 12,5 g konzentrierter Schwefelsäure (1,84) können erhalten werden

4 g dreimal umkrystallisiertes karbazoldisulfosaures Barium, während 10—11 g Karbazol unverändert bleiben. Die Mutterlaugen des disulfosauren Bariumsalzes bis zur Trockene eingedampft, geben noch 17—18 g Bariumsalze von verschiedenen Sulfosäuren, von denen 2 g einer Karbazoltrisulfosäure angehören, deren Kaliumsalz in deutlichen durchsichtigen Nadeln krystallisiert und dadurch isoliert worden ist.

Karbazoldisulfosaures Barium:



Es kann auf die bereits erwähnte Weise rein erhalten werden und ist so eine weiße, in feuchtem Zustande seidenglänzende, aus durchweg kleinen Nädelchen bestehende Substanz, wenig löslich in kaltem, sehr leicht dagegen in heißem Wasser und daraus krystallisierend. In Alkohol und den meisten anderen organischen Solventien ist es unlöslich; aus der stark verdünnten, schwach fluoreszierenden und fast farblosen wässerigen Lösung kann es durch Alkohol in Form einer weißen Gallerte erhalten werden, die beim Erhitzen nicht schmilzt sondern verkohlt.

Das lufttrockene Salz verliert im Exikator zwei Moleküle Krystallwasser; das dritte entweicht erst bei einer Temperatur von 180° bis 190°. Die ausgeführten Wasserbestimmungen lassen auch auf drei Moleküle Krystallwasser schließen.

Es enthielten:

		Gefunden:	Berechnet:
1,525 g Substanz	0,1603 g H_2O	= 10,51 %	10,46 %.
2,0139 „ „	0,2165 „ „	= 10,75 %	

Die Verbrennung der vollständig wasserfreien Substanz ergab für:

		Gefunden:	Berechnet:
0,2175 g Substanz	0,2477 g CO_2	= 31,06 % C	
	0,0323 „ H_2O	= 1,65 % H	
			31,17 % C 1,52 % H
0,1874 g Substanz	0,2131 g CO_2	= 31,02 % C	
	0,0292 „ H_2O	= 1,73 % H	

	Gefunden:	Berechnet:
0,2041 g Substanz 6 ccm N bei 711 mm u. 19° C	= 3,18 % N	3,03 % N

Beim Verglühen und darauf folgendem Abrauchen mit konzentrierter reiner Schwefelsäure entstanden aus:

	Gefunden:	Berechnet:
1,7365 g Substanz 0,9008 g $BaSO_4$ =	29,61 % Ba	29,65 % Ba

Die Schwefelbestimmung ergab für:

0,1913 g Substanz 0,1915 g $BaSO_4$ =	13,74 % S	13,85 % S

Karbazoldisulfosäure: $C_{12}H_7N\begin{cases}=O\\ S=O\\ -OH\\ -OH\\ S=O\\ =O\end{cases}$

Man erhält die freie Karbazoldisulfosäure durch quantitative Umsetzung des entsprechenden Bariumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure in der Hitze und Eindampfen der von dem entstandenen Bariumsulfat abfiltrierten Lösung bis zur Trockene.

Sie stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine kompakte, durchscheinende Masse dar, die sich rasch oberflächlich blau färbt und bereits bei der Siedetemperatur des Acetons schmelzbar ist. Ihre wässerigen Lösungen färben sich ebenfalls bläulich, besonders beim Eindampfen, worauf wahrscheinlich auch die an den Schalenwandungen auftretende Blaufärbung, die bei dem vom ausgeschiedenen Karbazol befreiten Sulfurationsgemische und dessen Erhitzen zur Neutralisation mit Bariumkarbonat stets zu beobachten war, zurückzuführen ist.

Was ihre Löslichkeit anlangt, so löst sie sich sehr leicht in Wasser und den meisten organischen Solventien, etwas schwieriger in Chloroform und Acetessigester; aus keinem dieser Lösungsmittel sowie Mischungen derselben konnte sie jedoch krystallinisch erhalten werden, ausgenommen in Form von eisblumenartigen Gebilden, die beim Verdunsten ihrer Lösungen in Aceton zurückblieben.

Wie die von Bechhold[9]) aufgefundene Karbazoldisulfosäure, so liefert auch diese mit Resorcin eine braune Schmelze. Zu diesem Zwecke wurden beide Körper derart gemischt, daß auf ein Molekül der Sulfosäure zwei Moleküle Resorcin kamen, und im Paraffinbad auf 230° erhitzt. Bereits bei 100° war das Gemenge zusammengeschmolzen und zeigte lebhafte Entwicklung von Dämpfen. Die Schmelze, anfangs nur schwach gefärbt, wurde

[9]) **Bechhold: Ber. 23,** 2144 (1890).

immer dunkler, bis sie bei 220° bis 230° tiefbraune Farbe angenommen hatte und wieder zähflüssiger zu werden schien. Hier unterbrach ich das Erhitzen, ließ erkalten und löste den zerkleinerten Kuchen in Ammoniak, worin er sich vollständig und ohne Ausscheidung von Harzen, wie sie Bechhold beobachtete, mit rotbrauner Farbe löste. Im übrigen ist die Schmelze der Bechholdschen in ihren Eigenschaften durchaus ähnlich; sie löst sich wie diese in Wasser mit nur schwach gelber Farbe, die durch Alkalien in eine kirschrote umschlägt. Derartige stark verdünnte Lösungen zeigen bei auffallendem Lichte grüne Fluorescenz; Salzsäure fällt aus ihnen ein braunes Pulver.

Da Oxalsäure beim Schmelzen mit Karbazol einen blauen Körper, das sogenannte Karbazolblau[10]), liefert, war es interessant zu sehen, wie sich dabei die Karbazoldisulfosäure verhält. Wie zu erwarten war, mußte sich hier ein lösliches Karbazolblau bilden, was auch zutraf. Zu seiner Herstellung wurde eine bestimmte Menge Säure mit der zwölffachen Quantität Oxalsäure in einer Porzellanschale über freiem Feuer zusammengeschmolzen. Die Reaktionsmasse färbte sich bald unter Entweichen reichlicher Mengen Oxalsäure grün, blähte sich unter Gasentwicklung stark auf und ging bei weiterem Erhitzen allmählich in Blau über. Die erhaltene Schmelze zeigt metallähnlichen Glanz und ist in heißem Wasser vollständig löslich. In ihrem weiteren Verhalten gegen Lösungsmittel gleicht sie durchweg dem gewöhnlichen Karbazolblau und besitzt wie dieses die Eigenschaften der Triphenylmethanfarbstoffe.

Karbazoldisulfosaures Natrium: $C_{12}H_7N\begin{cases} =O \\ S=O \\ -ONa \\ -ONa \\ S=O \\ =O \end{cases}$

entsteht durch Umsetzen des reinen karbazoldisulfosauren Bariums mit der demselben quantitativ genau entsprechenden Menge Natriumsulfat, was durch Titration der wässerigen Lösung des Bariumsalzes mittels Natriumsulfat erreicht werden kann. Es war nur als weißes Pulver zu erhalten, das sehr leicht in Wasser, in den meisten organischen Lösungsmitteln aber nicht löslich ist. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol kann es gereinigt werden.

[10]) Suida: Ber. **12**, 1403 (1879). Bamberger u. Müller: Ber. **20**, 1903 (1887).

Die Analyse eines derartig hergestellten und im Vakuum getrockneten Salzes ergab für

			Gefunden:	Berechnet:
2,0517 g Substanz	0,7937 g Na_2SO_4	=	12,53 % Na	12,59 % Na.

Karbazoldisulfosaures Kalium: $C_{12}H_7N\begin{cases}=O\\S=O\\-OK\\-OK\\S=O\\=O\end{cases}\cdot 3\,H_2O$

Dasselbe erwies sich als ein wichtigeres Salz als das karbazoldisulfosaure Natrium, weil es bei genügend weitem Eindampfen der bei der Umsetzung des Bariumsalzes mit der entsprechenden Menge Kaliumsulfat erhaltenen Lösung in lauter mikroskopisch kleinen Nadeln krystallisierend gewonnen werden kann. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Eindampfen dieser Lösung, bis sie zu einem Krystallbrei erstarrt, wird es gereinigt.

Sehr leicht löslich in Wasser löst es sich kaum in den meisten organischen Solventien; aus seiner wässerigen Lösung fällt es Alkohol als weißen, flockigen Niederschlag. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt es nicht und verbrennt unter Aufblähen.

Das lufttrockene Salz verliert erst bei einer Temperatur von 190° die letzten Reste seines Krystallwassers, deren es drei Moleküle enthält. Die Wasserbestimmung ergab nämlich für

			Gefunden:	Berechnet:
1,5515 g Substanz	0,1839 g H_2O	=	11,85 % H_2O	11,82 % H_2O
2,037 „ „	0,2432 „ „	=	11,94 % H_2O	

Bei der Analyse der völlig wasserfreien Substanz wurde gefunden für

			Gefunden:	Berechnet:
1,573 g Substanz	0,6503 g K_2SO_4	=	19,27 % K	19,35 % K.

Karbazoldisulfochlorid: $C_{12}H_7N\begin{cases}=O\\S=O\\-Cl\\-Cl\\S=O\\=O\end{cases}$

Zur weiteren Charakterisierung der isolierten Sulfosäure wurde deren Sulfochlorid hergestellt. Zur Gewinnung desselben vermengt man sehr fein gepulvertes karbazoldisulfosaures Kalium mit möglichst gut zerkleinertem Phosphorpentachlorid in einem

trockenen Kolben, den man am besten mit einem mit einer Chlorcalciumröhre versehenen Korke verschließt. Bereits beim Schütteln tritt unter Entwicklung von Salzsäuregas Reaktion ein, die stärker wird, wenn der Kolben auf ein lebhaft siedendes Wasserbad gesetzt wird. Es verflüssigt sich dadurch das Reaktionsgemisch etwas und nach Verlauf von einer halben bis dreiviertel Stunde ist dasselbe wieder fest geworden, und die Umsetzung beendigt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, wenn die angewandten Mengen Kaliumsalz und Phosphorpentachlorid sich wie drei zu vier verhalten. Das entstandene Produkt wird mehrmals mit kaltem Wasser ausgewaschen und man erhält dadurch einen schwach braungelb gefärbten Körper, der wie ein Sulfochlorid reagiert. So geht es beim Behandeln mit Ammoniak in ein Sulfamid über; von kaltem Wasser sehr wenig oder fast garnicht verändert, wird es durch heißes Wasser in die freie Säure zurückverwandelt, was bereits durch längeres Stehen an der Luft und durch zu oftes Behandeln mit Aceton und Wasser, wie es die Reinigung des Sulfochlorids verlangt, bewirkt wird. Am schnellsten kann die dabei entstandene freie Karbazoldisulfosäure durch Überführen in ihr Bariumsalz charakterisiert werden.

Was die Löslichkeit des Sulfochlorids anlangt, so wird es, wie schon erwähnt, von kaltem Wasser kaum aufgenommen, sehr leicht dagegen von Alkohol, Äther, Aceton, etwas schwerer von Essigester, Benzol, Toluol und Chloroform. Aus keinem dieser Lösungsmittel sowie Mischungen derselben konnte es krystallisiert erhalten werden; eine dreimal in Aceton gelöste und mittels Wasser gefällte Probe erwies sich jedoch als ziemlich rein und gab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden:	Berechnet:
0,1955 g Substanz lieferten	0,2622 g CO_2 = 40,23 % C 0,0399 „ H_2O = 2,26 % H	39,65 % C; 1,92 % H.
0,2107 g Substanz lieferten	0,3114 „ CO_2 = 40,31 % C 0,0408 „ H_2O = 2,15 % H	
0,1874 g Substanz lieferten 6,9 ccm N bei 715 mm und 16° C =	4,01 % N	3,85 % N.

Die Bestimmung von Schwefel und Chlor ergab für

	Gefunden:	Berechnet:
0,1907 g Substanz	0,2439 g $BaSO_4$ = 17,55 % S	17,58 % S
	0,1496 „ AgCl = 19,38 % Cl	19,51 % Cl.

Karbazoldisulfamid: $C_{12}H_7N\begin{cases} =O \\ S=O \\ \quad\quad -NH_2 \\ \quad\quad -NH_2 \\ S=O \\ =O \end{cases}$

Die gewöhnliche Art der Darstellung der Sulfamide, Erhitzen eines Gemisches von Sulfochlorid und überschüssigem Ammoniumkarbonat, lieferte sehr schlechte Ausbeuten. Diese waren ebenfalls noch keine guten zu nennen, als das Sulfochlorid mit konzentrierter Ammoniaklösung längere Zeit am Rückflußkühler gekocht wurde.

Die quantitative Umsetzung erfolgte erst beim Erhitzen des Chlorids mit konzentrierter Ammoniaklösung in einer beiderseitig zugeschmolzenen Röhre auf 120° bis 140° während zirka zwei Stunden. Das erhaltene Reaktionsprodukt, das durch seine weiße Farbe erkennen läßt, ob sich alles Sulfochlorid, das gelb gefärbt ist, in Sulfamid umgewandelt hat, bringt man nach dem vorsichtigen Öffnen der Röhre in ein Becherglas, verdünnt unter Umrühren mit Wasser und läßt das Sulfamid absitzen. Ohne den Niederschlag aufzurühren, filtriert man die überstehende Flüssigkeit möglichst gut ab, bringt dann allmählich das schwer zu filtrierende Sulfamid auf das Filter und wäscht mit kaltem Wasser nach.

Dadurch ist ein Körper von weißer Farbe isoliert, der zu Wasser und verdünnten Alkalien ein analoges Verhalten wie die meisten Sulfamide zeigt, d. h. er löst sich sehr leicht in Kali- und Natronlauge unter Bildung einer Metallverbindung, ziemlich schwer aber in heißem Wasser und fällt in der Kälte, wenn auch nicht krystallinisch, so doch als amorphes Pulver wieder aus. Von den meisten anderen Lösungsmitteln wird er kaum aufgenommen, am besten löst er sich in heißem Aceton. Beim Erkalten scheiden sich auf Zusatz von soviel Wasser, daß der entstehende Niederschlag sich gerade noch löst, aus derartigen konzentrierten Lösungen farblose Nädelchen, aus verdünnteren durchsichtige Krystalle von dreieckigem Querschnitt aus, die beide unter Zersetzung bei etwa 220° bis 225° schmelzen.

Die Analysen ergaben für:

		Gefunden:	Berechnet:
0,1973 g Substanz	0,3189 g CO_2 =	44,08 % C	44,31 % C
	0,0446 „ H_2O =	3,51 % H	3,38 % H
0,1946 „	„ 23,4 ccm N bei 710,5 mm u. 17,5° C =	13,06 % N	12,92 % N

Versuche zur Herstellung von Dioxykarbazol.

Ein Versuch, der mit einer kleinen Probe karbazoldisulfosaurem Kaliums angestellt wurde in der Weise, daß ich in die bis zum Schmelzen erhitzte sechsfache Menge des theoretisch nötigen Kaliumhydroxyds die Substanz allmählich unter beständigem Umrühren eintrug und die Temperatur dabei langsam auf 270° bis 280° steigerte, zeigte mir, wie schwer der Ersatz der Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe sei. Da nämlich bei dieser Temperatur das bis dahin noch ziemlich schwer flüssig gebliebene Gemisch viel dünnere Konsistenz annahm, durfte angenommen werden, daß die erwartete Umsetzung nicht nur eingetreten sondern durch längeres Schmelzen bei obiger Temperatur auch vollendet sein könnte. Um mich dessen zu vergewissern, säuerte ich eine Probe der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure an, konnte aber in dem sich nur in geringer Menge entwickelnden Gase Schwefeldioxyd weder durch Geruch noch durch die empfindlichere Methode mittels Kaliumjodatstärkepapier nachweisen. Es war somit noch nicht Reaktion eingetreten.

Deshalb wurde das Schmelzen fortgesetzt und gefunden, daß mit der Steigerung der Temperatur das Reaktionsgemisch immer dunklere bis tiefrote Farbe annahm und noch dünnflüssiger wurde. Bei 300° bis 310° war ein braungefärbtes Produkt entstanden, das mit verdünnter Schwefelsäure versetzt deutlich aufbrauste unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Das weitere Verarbeiten der Schmelze, das später genau angegeben werden muß, ergab jedoch eine schwarze Schmiere, die zwar phenolartige Eigenschaften besaß, aus der aber kein ansehnlicher Körper isoliert werden konnte.

Die Bildung solcher schmierenartiger Substanzen zu verhindern, wurden die Mengen Kalihydrat vergrößert; bei Schmelzproben ausgeführt mit der acht- und zehnfachen theoretischen Menge an Kali waren jedoch keine merklich besseren Produkte zu erhalten. Ein von Degener empfohlenes und für manche Fälle sehr wirksames Gemisch von Kalium- und Natriumhydroxyd lieferte zwar einen von Schmieren freien gelblichen Körper, der aber keine phenolartigen Eigenschaften zeigte und deshalb unberücksichtigt blieb. Erst das Schmelzen mit der zwölffachen Menge des theoretisch nötigen Kaliumhydroxyds führte zu einem gelben bis gelbbraunen Körper, der, wenn auch nicht vollständig frei von Schmieren, wenigstens ein ansehnlicheres und brauch-

bareres Produkt mit Phenolcharakter darstellte, als die früheren Schmelzen ergaben.

Trotzdem waren die Ausbeuten noch sehr minimale. Die Beobachtung, daß eine durch das Eintragen des sulfosauren Salzes in das schmelzende Kaliumhydroxyd hervorgerufene lästige Klumpenbildung nicht beseitigt werden konnte, selbst wenn das Eintragen in sehr kleinen Portionen und unter beständigem, fleißigem Umrühren erfolgte, führte mich dazu, das karbazoldisulfosaure Kalium in möglichst wenig heißem Wasser zu lösen und es so mit der erforderlichen Menge Kaliumhydroxyd zu verschmelzen. Die Einhaltung dieser Bedingung hatte vor allem eine gute Ausbeute und die Entstehung eines noch reineren und heller gefärbten Produktes, als es je frühere Schmelzen zu liefern vermochten, zur Folge, welch beide Vorzüge außerdem und zwar zu einem nicht geringen Teile von einem zweckmäßigen und geschickten Umrühren abhängen. Unter Beobachtung all dieser Gesichtspunkte gestaltet sich die Ausführung der Schmelze folgendermaßen:

Man löst 6 g karbazoldisulfosaures Kalium in möglichst wenig heißem Wasser und gibt es in einem Nickeltiegel zu der zwölffachen theoretisch nötigen Menge ziemlich gut zerkleinerten Kaliumhydroxyds. Den Tiegel baut man in einer halbkugeligen Eisenschale in Eisenfeilspäne ein, um ein gleichmäßiges Erhitzen zu ermöglichen. Setzt man noch die Schale auf einen entsprechenden Dreifuß, so besitzt sie auch den nötigen Halt für das nie zu unterlassende Umrühren, das man am besten mit einer etwas Paraffinöl enthaltenden Nickelhülse ausführt, sodaß sich das in dieselbe zu bringende Thermometer gleichsam in einem Ölbade befindet.

Beim Erhitzen bis auf etwa 250° C ist keine auffallende Begleiterscheinung ausgenommen die bei einer Temperatur von etwas über 100° entweichenden Wasserdämpfe zu verzeichnen; erst von hier ab beginnt die Schmelze gelber und leicht flüssiger zu werden, schlägt in ihrer Farbe allmählich in Rot um, um bei etwa 300° eine vollständige purpurrote Flüssigkeit zu sein. Zur Vollendung der Reaktion geht man noch auf eine Temperatur von 310° bis 320° und hält dieselbe etwa eine halbe Stunde an, bis die Schmelze wieder dickflüssiger wird, wodurch eben die Beendigung der Umsetzung gekennzeichnet ist. Die dadurch tiefbraun gewordene Schmelze gießt man dann so gut als mög-

lich auf ein Kupferblech aus, läßt erkalten, zerkleinert sie und löst sie in Wasser, wodurch eine dunkelbraune kaum durchsichtige Lösung entsteht. Dieselbe versetzt man nach dem Erkalten vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure. Dadurch fällt unter starkem Aufbrausen und Entwicklung von Schwefeldioxyd ein hellgelber, flockiger Niederschlag aus, während die überstehende Flüssigkeit nur wenig mehr gefärbt erscheint. Da der erhaltene Niederschlag sehr schwer filtrierbar ist, tut man am besten, gleich die angesäuerte Lösung mehreremale (etwa dreimal) mit Äther auszuziehen, wodurch man eine rötlich bis bräunlich gefärbte, fluoreszierende ätherische Lösung und, je nachdem die Schmelze gelungen ist, mehr oder weniger in Äther unlösliche grüne bis braune Substanzen erhält, aus denen kein einheitlicher Körper isoliert werden konnte und die deshalb weiterhin unberücksichtigt blieben. Den Äther destilliert man zur Hauptsache ab, den Rest läßt man auf einem großen Uhrglas verdampfen. Auf diese Weise erhält man einen braungelb bis braun gefärbten Rückstand, der sich durch seine Eigenschaften, in verdünnten Alkalien löslich zu sein und mit Säuren wieder auszufallen, als phenolartiger Körper erwies. Seine verdünnte schwach alkalische Lösung ist gelb gefärbt, wird aber beim Stehen an der Luft rasch braun, ein Verhalten, das ebenfalls auf einen phenolartigen Körper und zwar auf ein mehrwertiges Phenol hinzudeuten scheint.

Das erhaltene Produkt löst sich außerdem sehr leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, etwas schwieriger in Chloroform und Benzol, konnte aber aus keinem dieser Lösungsmittel krsytallinisch gewonnen werden. Aus einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Wasser bildeten sich zwar mikroskopisch kleine kreuzförmige Krystalle vermengt mit punktförmigen Harzausscheidungen; bei sehr langem Stehen, etwa während eines Monats, krystallisierte er sogar in deutlich sichtbaren Nadeln aus, auf denen sich ebenfalls Harzpünktchen abgesetzt hatten. Versuche, diese Verunreinigung durch geignete Lösungsmittel, wie es sehr verdünntes Ammoniak zu sein schien, zu entfernen, führten aber zu keinem brauchbaren Resultat; ebenso hatte ich mit der fraktionierten Fällung der gelösten Produkte keinen Erfolg.

Da also keine analysenreine Substanzen erhalten werden konnten, konnte der aufgefundene Körper nicht genauer indentifiziert werden.

Versuche zur Herstellung von Karbonsäuren des Karbazols.

1. Destillation des karbazoldisulfosauren Kaliums mit gelbem Blutlaugensalz und Cyankalium.

Zunächst sollten die zu den Karbonsäuren führenden Nitrile hergestellt werden. Wie gewöhnlich wurde versucht, diese durch Erhitzen des Kaliumsalzes der isolierten Karbazoldisulfosäure mit Cyankalium oder entwässertem Tetrakaliumferrocyanid zu erhalten. Wider Erwarten bildete sich in beiden Fällen Karbazol zurück, obwohl bei der Ausführung der Operationen alle dabei erforderlichen Kautelen Anwendung fanden. Diese anormale Erscheinung, die in geringerem Maße bei allen derartigen Reaktionen[11]) zu beobachten ist, dürfte wahrscheinlich darin ihren Grund haben, daß die nur lose im Karbazolkern gebundenen Sulfogruppen durch die hohen Temperaturen des Prozesses abgespalten und unter Mitwirkung der reduzierenden Mittel, Cyankalium und Tetrakaliumferrocyanid, durch Wasserstoff ersetzt werden.

Bei der Ausführung wurden sowohl das Cyankalium, das gelbe Blutlaugensalz, sowie das karbazoldisulfosaure Kalium in möglichst wasserfreiem Zustand zur Reaktion gebracht und sehr fein pulverisiert innigst gemengt. Versuche wurden angestellt mit Gemischen, die auf einen Teil Kaliumsalz der Disulfosäure die zwei-, drei- bis achtfachen theoretisch nötigen Mengen von Cyankalium oder Tetrakaliumferrocyanid enthielten.

Die Destillation, anfangs in Retorten ausgeführt, erfolgte späterhin in einer Verbrennungsröhre, die auf der einen Seite bayonettähnlich zugeschmolzen mit einem Kohlensäure entwickelnden Apparate in Verbindung stand, während das andere Ende mit einem Vorstoß versehen, in einen Erlmeyerkolben mündete. Diese Apparatur bietet, wenn noch die Füllung der Röhre derartig gemacht ist, daß das Reaktionsgemisch in derselben gleichmäßig verteilt und nicht zu hoch geschichtet ist, gegenüber den Retorten den Vorzug darin bestehend, daß ein gleichmäßiges Erhitzen der ganzen Substanzmenge erreicht, und der abdestillierende Körper zum größten Teile in dem abnehmbaren Vorstoß angesammelt werden kann, wodurch ein leichtes und bequemes Entfernen desselben möglich gemacht worden ist.

---

[11]) V. Merz u. H. Mühlhäuser: Ber. 3, 709 (1870).

Das Erhitzen führt man am besten mittels eines Verbrennungsofens unter Durchleiten eines langsamen trockenen Kohlensäurestromes, ähnlich wie bei einer Verbrennung aus. Dadurch bringt man die Destillate möglichst rasch aus dem Bereiche der Reaktion und ihrer hohen Temperaturen, so daß nachträgliche Umsetzungen und Zerstörung der sublimierenden Körper fast völlig ausgeschlossen sind.

Das entstandene Destillat, das bei allen mit den verschiedensten Gemischen angestellten Versuchen sich in sehr geringer Ausbeute (20 %) und unter starker Entwicklung von Ammoniak bildete, setzte sich an den kälteren Stellen teils als weißer, mikrokrystallinischer Anflug, teils als feste, zusammengeschmolzene gelbe Masse ab, die in Äther, Alkohol, Benzol, Toluol, Aceton und Chloroform sich ziemlich leicht löste. Aus heißen Lösungen in Benzol krystallisierte sie beim Abkühlen in farblosen, schwach fluoreszierenden Blättchen, die noch einmal aus Benzol umkrystallisiert genau bei derselben Temperatur wie reines Karbazol schmolzen.

War dadurch bereits ein Hinweis auf die Rückbildung von Karbazol aus seinem disulfosauren Kaliumsalz gegeben, so wurde diese Vermutung bei weiteren Versuchen mit dem vermeintlichen Karbazol vollauf bestätigt. Es zeigte nämlich nicht nur gegen konzentrierte Schwefel- und Salpetersäure dasselbe Verhalten, sondern lieferte auch mit Pikrin- und salpetriger Säure Verbindungen, die ganz genau denen des Karbazols gleichen.

Pikrinsäureverbindung des Destillats.

Zu deren Herstellung erhitzte ich einen Teil des Destillats mit $1^1/_2$ Teilen Pikrinsäure, beide in Toluol gelöst, kurze Zeit auf dem Wasserbade. Aus der dadurch entstandenen, purpurroten Lösung schieden sich beim Erkalten, je nach der Konzentration, größere oder kleinere rote Säulen ab, die wie die entsprechende Verbindung des Karbazols sublimierbar war, sich nur wenig in kaltem Benzol und absolutem Alkohol, dagegen reichlicher in der Wärme löste und bei 180° schmolz.

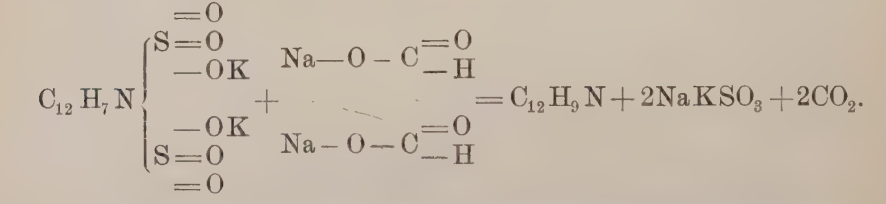
Nitrosoverbindung des Destillats.

Sie wurde erhalten, indem ich in die mit zwanzig Teilen Essigsäure versetzte Lösung von einem Teil Destillat in zwanzig Teilen Äther allmählich drei Teile festes Kaliumnitrit eintrug. Die abgetrennte, ätherische Lösung wurde verdunsten lassen und

der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert, wodurch gelbe, glänzende Nadeln entstanden, die durch ihr Verhalten gegen Lösungsmittel und ihren Schmelzpunkt (82 °) als Nitrosokarbazol identifiziert werden konnten.

2. Verschmelzen des karbazoldisulfosauren Kaliums mit ameisensaurem Natrium.

Da keine der angeführten Destillationsmethoden das erwartete Nitril lieferte, wurde versucht, Karbonsäuren direkt herzustellen und zwar durch Verschmelzen des karbazoldisulfosauren Kaliums mit ameisensaurem Natrium. Wie dort so bildete sich auch hier in der Hauptsache Karbazol zurück, was auf dieselben Gründe, wie sie bereits auf Seite 22 angegeben sind, zurückzuführen sein dürfte.



Bei der Ausführung dieser Operation wurden die zu reagierenden Körper fein pulverisiert und innigst gemischt in demselben Apparat, wie er schon bei der Kalischmelze beschrieben ist, unter stetem Umrühren verschmolzen. Bei Gemischen, die auf einen Teil karbazoldisulfosauren Salzes zwei Teile des theoretisch nötigen Natriumformiats enthielten, war überhaupt keine Umsetzung zu konstatieren; diese trat erst deutlich ein, als man die Menge des ameisensauren Natriums auf das achtfache der Theorie vermehrte.

Ein derartiges Gemisch begann bei 130 ° zu schmelzen, nahm rote Farbe an und wurde unter starkem Aufschäumen (Entwicklung von Kohlendioxyd) immer dunkler gefärbt, bis es bei 280 ° fast völlig schwarz war, und eine Probe desselben beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure deutlich Schwefeldioxyd entwickelte. Bei dieser Temperatur hält man die Schmelze noch eine Viertelstunde, wobei die bereits beim Beginn der Umsetzung aufgetretene Entwicklung von Karbazoldämpfen fortdauerte. Hierauf wurde sie in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, wodurch ein kaum merklicher Niederschlag ausfällt. Auch beim Ausäthern dieser Flüssigkeit enthält die ätherische Lösung nur geringe Mengen eines Körpers, der die Eigenschaften einer

Karbonsäure besitzt. Deshalb und weil vorauszusehen war, daß das stark reduzierend wirkende Natriumformiat stets einen großen Teil von Karbazol zurückbilde, wurden keine weiteren Versuche angestellt.

Versuche zur Herstellung von Nitroderivaten des karbazoldisulfosauren Kaliums.

Nitriert man das karbazoldisulfosaure Kalium wie gewöhnlich mit konzentrierter Salpetersäure, so treten zwar Nitrogruppen in den Karbazolkern ein aber zugleich unter Abspaltung von Schwefelsäure. Die Nitrierung erfolgt schon bei Wasserbadhitze und führt zu einem hellgelben Körper, der bereits während der Reaktion in Nadeln krystallisierend ausfällt. Durch Abfiltrieren und öfteres Auswaschen mit Wasser kann er rein erhalten werden. Auf Grund seiner Bildungsweise und der folgenden Analysenresultate einer bei 150° getrockneten Substanzmenge muß er als das Kaliumsalz einer Tetranitrokarbazolmonosulfosäure betrachtet werden.

	Gefunden:	Berechnet:
0,5237 g Substanz lieferten 0,0939 g K_2SO_4 =	8,04% K	8,38% K
0,2158 „ „ gaben 29,5 ccm N bei 724 mm u. 20° =	14,83% N	15,05% N

Da bereits konzentrierte Salpetersäure die Abspaltung von Schwefelsäure bewirkte, mußte die Nitrierung, um zu Derivaten der Karbazoldisulfosäure zu gelangen, in wässerigen Lösungen des karbazoldisulfosauren Kaliums vorgenommen werden. Die unter diesen Gesichtspunkten gemachten Versuche führten zu einer Mononitrokarbazoldisulfosäure.

Mononitrokarbazoldisulfosaures Kalium:

$$C_{12}H_6N\begin{cases} =O \\ S=O \\ -OK \\ -OK \\ S=O \\ =O \\ N=O \\ =O \end{cases} \cdot 3\,H_2O$$

Es entsteht, wenn auch nicht in besonders guter Ausbeute wegen der Bildung von gallertartigen Nebenprodukten, wahrscheinlich höheren Nitroverbindungen, wenn man eine Lösung

von 12 g karbazoldisulfosaurem Kalium in 90 g Wasser mit der dreifachen auf eine Mononitroverbindung berechneten Menge (8 g) konzentrierter Salpetersäure (65,3 %), die man noch mit 30 g Wasser verdünnt hat, während einer halben bis dreiviertel Stunde unter fleißigem Umrühren bei Wasserbadhitze nitriert.

Durch folgendes Verfahren konnte die Entstehung gallertartiger Nebenprodukte fast vollständig beseitigt und deshalb auch bessere Ausbeuten erzielt werden. Man versetzt eine Lösung von 12 g karbazoldisulfosaurem Kalium in 60 g Wasser mit 3 g konzentrierter Salpetersäure (65,3 %) (die theoretisch nötige Salpetersäuremenge wären 2,8 g), die man noch mit 20 g Wasser verdünnt hat. Die Lösung wird dann unter beständigem Umrühren während einer halben bis dreiviertel Stunde auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt und etwas eingedampft. Dadurch kommt nach einigem Stehen ein braun- bis rötlichgelber Körper (8—10 g) zur Ausscheidung, der entweder bereits in kleinen Nädelchen krystallisiert oder aus mehreren aneinander hängenden Klümpchen besteht; die Mutterlaugen geben bei weiterem Eindampfen gewöhnlich noch eine zweite Krystallisation.

In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich; Wasser nimmt es sehr leicht mit hellgelber Farbe auf, die im sauren Bade auf Wolle übertragbar ist und darauf eine ähnliche Nüance wie Naphtolgelb erzeugt. Einigemale aus Wasser umkrystallisiert, kann es in hellgelben, glänzenden Nädelchen erhalten werden und stellt so das neutrale Kaliumsalz der Mononitrokarbazoldisulfosäure verbunden mit drei Molekülen Krystallwasser dar. Die Hauptmenge dieses Wassers (0,095 g von 0,154 g Gesamtwassermenge) verliert es bereits im Vakuumexikator; die letzten Reste entweichen erst bei einer Temperatur von 160°.

Es enthielten:

	Gefunden:	Berechnet:
2,0256 g Substanz 0,2285 g H_2O =	11,28 % H_2O	
		10,75 % H_2O.
1,438 „ „ 0,154 „ „ =	10,71 % H_2O	

Die Verbrennungen ergaben für:

0,2028 g Substanz	0,0296 g H_2O =	1,62 % H	
	0,237 „ CO_2 =	31,88 % C	
			1,34 % H; 32,14 % C.
0,2304 „ „	0,0326 g H_2O =	1,57 % H	
	0,2704 „ CO_2 =	32,01 % C	
0,1974 „ „	11,4 ccm N b. 717 mm u. 15° C =	6,37 % N	6,25 % N.

Bei einer Schwefelbestimmung wurden gefunden für:

		Gefunden:	Berechnet:
0,2265 g Substanz	0,2337 g $BaSO_4$	= 14,17 % S	14,29 % S.

Da sich die Substanz beim Verglühen stark aufblähte und etwas versprühte, mußte sie sowie das Kaliumsalz der Tetranitrokarbazolmonosulfosäure zur Bestimmung des Kaliums direkt mit Schwefelsäure abgeraucht werden. Am besten führt man dies in einem möglichst hohen und gut verschließbaren Platintiegel aus, um beim Verbrennen des Kohlenstoffs der beim Abrauchen entstandenen schwarzen Krusten, die sich beim Anwärmen des Tiegels abblättern und nicht selten teilweise herausgeschleudert werden, keine Verluste zu erleiden. Der erhaltene Glührückstand reagierte infolge der reduzierenden Wirkung des verbrennenden Kohlenstoffs stets alkalisch und mußte deshalb noch einmal mit Schwefelsäure abgeraucht werden, um alles Kalium an Schwefelsäure gebunden zu erhalten. Erst unter Berücksichtigung dieser Tatsachen ergab die Kaliumbestimmung brauchbare Resultate:

		Gefunden:	Berechnet:
1,135 g Substanz	lieferten 0,4327 g K_2SO_4	= 17,09 % K	17,41 % K.
1,8263 „ „	„ 0,7023 „ „	= 17,24 % K	

Herstellung der Amidosäure aus der Nitrokarbazoldisulfosäure.

Wie vorauszusehen war, konnte dazu das gebräuchlichste Reduktionsmittel, Zinnchlorür und konzentrierte Salzsäure, nicht mit Vorteil verwendet werden. Denn außer der Reduktion bewirkte es zugleich Abspaltung von Schwefelsäure. Reduzierende Mittel, deren Wirkung die Anwesenheit von Säuren erforderte, waren somit ausgeschlossen. Unter den übrigen erwies sich Schwefelwasserstoff als das geeigneteste.

Monoamidokarbazoldisulfosaures Kalium: $C_{12}H_6N\begin{cases} =O \\ S=O \\ -OK \\ -OH \\ S=O \\ =O \\ NH_2 \end{cases} \cdot 3H_2O$

Zu dessen Darstellung versetzt man die wässerige Lösung des mononitrokarbazoldisulfosauren Kaliums mit Ammoniak und leitet etwa während zwei Stunden Schwefelwasserstoff in der

Kälte ein. Dadurch ist die durch Ammoniak hervorgerufene rote Färbung der Lösung fast vollständig wieder in eine gelbe bis gelbbraune übergegangen und die Reaktion als beendigt zu betrachten. Die erhaltene Lösung dampft man hierauf einigemale auf die Hälfte ihres Volumens ein, das man dabei mit Wasser immer wieder zu dem ursprünglichen Volumen ergänzt. Zuletzt wird noch mit etwas verdünnter Salzsäure angesäuert, so daß alles Schwefelammonium vertrieben, der überschüssige Schwefel vollständig und zusammengeballt zur Abscheidung gebracht ist und so leicht durch Filtrieren entfernt werden kann. Das Filtrat dampft man am besten auf dem Wasserbade ein, bis sich eine kaum sichtbare Krystallhaut abzuscheiden beginnt. Nach einigem Stehen krystallisiert das saure Kaliumsalz der Monoamidokarbazoldisulfosäure in deutlich sichtbaren, seidenglänzenden Einzel- oder in zu Klumpen vereinigten Nadeln aus, deren Mutterlauge bei weiterem Einengen gewöhnlich noch eine zweite Krystallisation desselben Körpers liefert.

Es ist in der Regel grau oder gelblich gefärbt, kann aber durch öfteres Umkrystallisieren aus Wasser vollständig farblos erhalten werden. In den gebräuchlichsten organischen Solventien löst es sich kaum und ist somit nur aus heißem Wasser krystallisierbar. Ein derartig gewonnenes, lufttrockenes Produkt stellt das saure Kaliumsalz der Monoamidokarbazoldisulfosäure mit drei Molekülen Krystallwasser dar, die es beim Erhitzen auf 120° und unter Annahme einer grauen Farbe verliert; nach einer zweimaligen Krystallisation ist es bereits analysenrein.

Die Wasserbestimmung ergab für

		Gefunden:	Berechnet:
0,9956 g Substanz	0,127 g H_2O	= 12,86% H_2O	12,44% H_2O.
2,013 „ „	0,2531 „ „	= 12,57% H_2O	

Die Verbrennungen lieferten für

0,2074 g Substanz	0,2865 g CO_2	= 37,68% C	37,89% C
	0,0469 „ H_2O	= 2,51% H	2,37% H
0,211 „ „	14,9 ccm N bei 22° C und 729 mm	= 7,67% N	7,37% N.

Bei der Kaliumbestimmung lieferten

0,963 g Substanz 0,216 g K_2SO_4 = 10,06% K 10,26% K.

Wie alle aromatischen Amidoverbindungen ist auch die Monoamidokarbazoldisulfosäure leicht diazotierbar und zwar dürfte dabei analog wie beim Diazotieren von Amidobenzol-, Naphtylaminsulfosäuren und anderen ähnlichen Körpern das Anhydrid der

Diazokarbazoldisulfosäure: $C_{12}H_6N \left\{ \begin{array}{l} N = NOH \\ \quad = O \\ S = O \\ \quad - OH \\ \quad = O \\ S = O \\ \quad - OK \end{array} \right.$ entstehen.

Diazokarbazoldisulfosaures Kalium:

$$C_{12}H_6N \left\{ \begin{array}{l} N = \quad N \\ \quad = O \\ S = O \\ \quad \text{———} O \\ \quad = O \\ S = O \\ \quad - O \cdot K \end{array} \right.$$

Um das monoamidokarbazoldisulfosaure Kalium zu diazotieren, löst man 10 g desselben in etwa 500 ccm Wasser auf, versetzt die Lösung mit 6 g konzentrierter Salzsäure (37%), stellt sie in ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäß und läßt in dieselbe allmählich und unter Umrühren eine Lösung von 2 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser fließen, bis mit Jodkaliumstärkepapier freie salpetrige Säure nachweisbar ist. Die anfangs kaum gefärbte Lösung wird dadurch gelb, dann braun, und schließlich scheidet sich ein gelber Körper ab, der unter dem Mikroskop betrachtet sich durchweg aus Nadeln bestehend erwies.

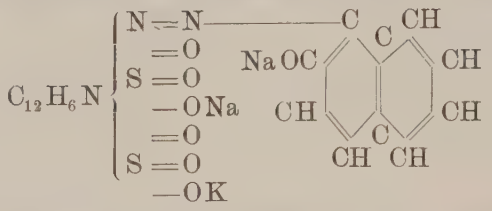
Er ist sehr schwer filtrierbar, im trockenen Zustande goldgelb gefärbt, kaum löslich in den gebräuchlichsten organischen Solventien, nur Wasser löst ihn, wenn auch nicht besonders leicht. Beim Verglühen versprüht er unter Bildung eines Rückstandes, der Kalium enthält.

Deshalb und auf Grnnd seiner Darstellung sowie seiner Eigenschaften muß er als das saure Kaliumsalz der Diazokarbazoldisulfosäure aufgefaßt werden, bei dem noch zwischen dem Hydroxyl der Diazogruppe und dem Wasserstoffatom der freien Sulfogruppe Anhydridbildung eingetreten ist.

$$C_{12}H_6N \left\{ \begin{array}{l} N = N \boxed{OH} \\ \quad = O \\ S = O \\ \quad - O \boxed{H} \\ \quad = O \\ S = O \\ \quad - O \cdot K \end{array} \right. = H_2O \pm C_{12}H_6N \left\{ \begin{array}{l} N = \quad N \\ \quad = O \\ S = O \\ \quad \text{———} O \\ \quad = O \\ S = O \\ \quad - O \cdot K \end{array} \right.$$

Außer den bereits angeführten, die Diazokörper charakterisierenden Eigenschaften zeigt es auch die der Bildung von Azofarben. Versuche im Reagenzglas erwiesen, daß es sich mit α-Naphtol unter Rot-, mit H-Säure unter Violettfärbung sehr leicht kombiniert. Der Farbstoff mit β-Naphtol wurde im größeren Maßstabe dargestellt.

Monoamidokarbazoldisulfosäure-azo-β Naphtol:



Zu diesem Zwecke wurde die Hälfte der beim Diazotieren erhaltenen Lösung, die also 5 g Amidosäure entspricht, mit einem Liter Wasser verdünnt und so allmählich und unter stetem Umrührern in eine alkalische Lösung von 2 g β-Naphtol in einem Liter Wasser, die im ganzen 4 g Natriumhydroxyd enthielt, einlaufen gelassen. Die erhaltene rot gefärbte Lösung kocht man nach Beendigung der Kuppelung im Verlaufe von einer Stunde auf und versetzt sie mit ca. 400 g Kochsalz, wodurch sich dann der Farbstoff in dunkelroten Flocken so vollständig abscheidet, daß die beim Filtrieren resultierende Lösung nur wenig mehr gefärbt erscheint. Unter dem Mikroskop betrachtet, besteht der Körper aus durchweg kleinen Nädelchen.

Der auf Ton getrocknete Farbstoff ist dunkelbraun gefärbt, leicht löslich in Wasser, in anderen Solventien fast unlöslich. Wolle färbt er im sauren Bade dunkelrot. Die Ausbeute betrug 7 g und ist somit nahezu quantitativ.

Karbazoltrisulfosaures Kalium: $C_{12}H_6N\begin{cases}SO_3K\\SO_3K\cdot 3H_2O\\SO_3K\end{cases}$

Wie bereits unter „Sulfurieren bei 70° bis 75° C“ erwähnt wurde, ist dasselbe auf folgende Weise isoliert worden:

Man setzt die bei der Krystallisation des karbazoldisulfosauren Bariums resultierenden und ausschließlich Bariumsalze von verschiedenen Sulfosäuren enthaltende Mutterlaugen mittels Kaliumsulfat in die entsprechenden Kaliumverbindungen um. Diese gelb bis rot gefärbte, fluoreszierende Lösung dampft man je nach der Konzentration mehr oder weniger ein und gibt soviel Alkohol

zu, bis der dadurch hervorgerufene Niederschlag beim Umschütteln gerade noch verschwindet. Nach einigem Stehen besonders an einem kühlen Orte scheiden sich weiße Nadeln oder Büschel von Nadeln ab, die abfiltriert, mit einer Mischung von zwei Teilen Wasser und einem Teil Alkohol ausgewaschen und auf Ton getrocknet ein weißes Pulver darstellen.

Dasselbe ist in Wasser sehr leicht, in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln jedoch nicht löslich; aus einer Mischung von Alkohol und Wasser ist es umkrystallisierbar. Wie die meisten sulfosauren Salze schmilzt es nicht, sondern zersetzt sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Kohlenstoff.

Nach seiner Bildungsweise, Wasser- und Kaliumbestimmung zu schließen, ist es das Kaliumsalz einer Karbazoltrisulfosäure verbunden mit drei Molekülen Krystallwasser, die erst bei einer Temperatur von 190° bis 195° C vollständig abgegeben werden.

Es enthielten

		Gefunden:	Berechnet:
1,7385 g Substanz	0,1653 g H_2O	= 9,51% H_2O	9,39% H_2O.

Die Kaliumbestimmung einer zweimal umkrystallisierten und vollkommen wasserfreien Substanz ergab für

		Gefunden:	Berechnet:
0,8964 g Substanz	0,4461 g K_2SO_4	= 22,07% K	22,46% K.
1,0538 „ „	0,5236 „ „	= 22,27% K	

Herstellung einer Nitrosulfosäure aus dem bei Wasserbad-Hitze erhaltenen Sulfurationsgemisch von Karbazol mit konzentrierter Schwefelsäure.

Versuche, die angestellt wurden, um das Karbazol möglichst vollständig in Nitrosulfosäure umzuwandeln, ergaben, daß dasselbe bei Wasserbadhitze mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt vollständig sulfuriert wird und das dabei erhaltene Reaktionsgemisch durch Nitrieren direkt in eine Nitrosulfosäure übergeführt werden kann. Je nach der Menge der dazu verwendeten Salpetersäure können eine oder zwei Nitrogruppen eingeführt werden.

Eine nahezu quantitative Ausbeute an Mononitrodisulfosäure erhält man beim Einhalten folgender Bedingungen:

Man sulfuriert 20 g gut gepulverten Karbazols mit 56 g konzentrierter Schwefelsäure (1,84) ca. eine halbe Stunde lang bei lebhaft siedendem Wasserbade. In der dadurch entstandenen

tiefbraun gefärbten und ziemlich dickflüssigen Masse läßt man nach dem Erkalten unter stetem Umrühren und Kühlen ein Gemisch von 11,6 g konzentrierter Schwefelsäure und 11,6 g konzentrierter Salpetersäure allmählich zutropfen und erhitzt sie zur Beendigung der Nitration noch ca. eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade. Um die gebildete Nitrosulfosäure zu isolieren, gießt man das erkaltete Reaktionsgemisch in eine gesättigte Kochsalz- oder Kaliumchloridlösung, wodurch sich die entsprechenden Salze als hellgelb gefärbte Körper ausscheiden. Beide Salze sind löslich in Wasser, in den meisten organischen Lösungsmitteln jedoch unlöslich. Aus heißem Wasser können sie umkrystallisiert werden. Dadurch ist das Natriumsalz nur in mikroskopisch kleinen Nädelchen zu erhalten, während das Kaliumsalz unter denselben Bedingungen in deutlich sichtbaren Nadeln krystallisiert.

Ein dreimal umkrystallisiertes und bei 170° getrocknetes Kaliumsalz ergab für:

		Gefunden:	Berechnet:
1,503 g Substanz	0,5867 g K_2SO_4 =	17,50% K	17,41% K
0,2305 „	„ 13,09 ccm N bei 726 mm u. 20° =	6,21% N	6,25% N

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ammoniakhaltige Lösung dieser Mononitrokarbazoldisulfosäure läßt sie sich zu der entsprechenden Amidosulfosäure reduzieren. Das dadurch erhaltene saure Kaliumsalz stellt einen weißen Körper dar, der aus heißem Wasser in mikroskopisch kleinen Nädelchen krystallisierend erhalten werden kann. Ihre Diazoverbindung liefert mit β-Naphtol einen roten mit α-Naphtylamin einen violetten Farbstoff.